

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-249782

(43) 公開日 平成9年(1997)9月22日

(51) Int.Cl. <sup>9</sup>	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 29/04	L G T		C 0 8 L 29/04	L G T
33/08	L J D		33/08	L J D
51/00	L K S		51/00	L K S

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願平8-87456	(71) 出願人	000001085 株式会社クラレ 岡山県倉敷市酒津1621番地
(22) 出願日	平成8年(1996)3月15日	(72) 発明者	伊藤 周徳 茨城県つくば市御幸が丘41番地 株式会社 クラレ内
		(72) 発明者	鈴木 弘一 茨城県つくば市御幸が丘41番地 株式会社 クラレ内
		(72) 発明者	古宮 行淳 茨城県つくば市御幸が丘41番地 株式会社 クラレ内

(54) 【発明の名称】 熱可塑性樹脂組成物

(57) 【要約】

【解決手段】 エチレン-ビニルアルコール系共重合体および多層構造重合体粒子を含有する熱可塑性樹脂組成物であって、かつ該多層構造重合体粒子が硬質層を最外層として有するとともにゴム層を内部に有することを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

【効果】 本発明によれば、ガスバリア性および柔軟性に優れる新規な熱可塑性樹脂組成物が提供される。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 エチレンービニルアルコール系共重合体および多層構造重合体粒子を含有する熱可塑性樹脂組成物であって、かつ該多層構造重合体粒子が硬質層を最外層として有するとともにゴム層を内部に有することを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

【請求項2】 多層構造重合体粒子が水酸基に対して反応性または親和性を有する官能基を有するものである請求項1記載の熱可塑性樹脂組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、柔軟でかつガスバリア性の優れた熱可塑性樹脂組成物に関するものである。該熱可塑性樹脂組成物は、機械的特性、ガスバリア性および柔軟性に優れているため、食品、医薬、医療器材、衣料などの包装材料として有用であるとともに、耐衝撃性が要求される燃料（ガソリンなど）用のチューブ、タンクあるいは農薬用ボトルとしても有用である。

## 【0002】

【従来の技術】従来、エチレンービニルアルコール系共重合体（以下これをEVOHと称することがある）は機械的強度や弾性率、表面硬度、耐磨耗性、耐油性に優れ、さらに酸素ガスに対するバリア性が高いために、各種包装材料として特徴ある応用分野を築いている。しかし、工業用材料として見ると柔軟性に劣り用途展開が限定されている。

【0003】これまでEVOHに柔軟性を付与する技術としては、オレフィン系樹脂をブレンドする方法が提案されている。しかし、EVOHとオレフィン系樹脂は本来親和性が低く、両者のブレンド物における分散性不良のためか、両者のブレンド物による成形物はある種の機械的性能が著しく損なわれたり、透明性が大きく低下して満足いく熱可塑性樹脂組成物を提供出来ない。

【0004】一方、柔軟性に優れた多層構造重合体は、近年、アクリロニトリルーブタジエンスチレン系樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート、ポリアセタール、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等に対して耐衝撃性を改良するために用いられているが、従来の多層構造重合体およびその組成物では、ガスバリア性が不十分である。また、多層構造重合体粒子と他の熱可塑性樹脂組成物との組成物は、配合によって元の樹脂の特徴が消失してしまう場合も少なくない。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような事情のもとで、EVOHが有するガスバリア性を活かし、しかも柔軟性に優れた新規な樹脂組成物を提供することを目的とするものである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記課題

を解決すべく鋭意検討した結果、上記目的はEVOHと多層構造重合体粒子の熱可塑性樹脂組成物がガスバリア性および柔軟性に優れることを見出し、本発明に到達した。

【0007】すなわち本発明は、エチレンービニルアルコール系共重合体および多層構造重合体粒子を含有する熱可塑性樹脂組成物であって、かつ該多層構造重合体粒子が硬質層を最外層として有するとともにゴム層を内部に有することを特徴とする熱可塑性樹脂組成物である。

10 【0008】以下、本発明を詳細に説明する。本発明において用いられる、エチレンービニルアルコール系共重合体（EVOH）は、エチレン含有率が20～60モル％であるのが好ましく、より好ましくは25～55モル％の範囲である。エチレン含有率が20モル％以上の場合には、EVOHの分解温度が樹脂組成物の成形温度よりもかなり高くなり、樹脂組成物の成形時におけるEVOHの熱分解を抑制することができるので好ましい。一方、エチレン含有率が60モル％以下の場合には、EVOHの特徴であるガスバリア性が特に優れる点で好ましい。また、メルトインデックス（温度：190℃、荷重：2160g）は1～30g/10minであることが好ましい。

20 【0009】かかるEVOHの製造方法は特に限定されるものではなく、例えば、エチレンー酢酸ビニル共重合体等のエチレンーカルボン酸ビニル系共重合体を従来知られている方法で、ケン化する方法が挙げられる。例えば、エチレンー酢酸ビニル共重合体を酸またはアルカリ触媒を用い、炭化水素またはアルコールのような溶媒中でケン化することによるか、あるいはロールとか押出機のような混練装置内で溶融状態でケン化することなどによって、EVOHを製造することができる。なおエチレンーカルボン酸ビニル系共重合体としては高圧法、溶液法など従来知られているいずれの方法で製造されたものでもよい。

【0010】EVOHがエチレンーカルボン酸ビニル系共重合体のケン化物である場合、樹脂組成物の製造時、成形時等におけるゲル化物の発生が抑制される点において、カルボン酸ビニル成分のケン化度は90％以上が好ましく、95％以上がより好ましい。

40 【0011】なおEVOHは、エチレン成分およびビニルアルコール成分を主たる構成単位として有するが、所望により、本発明の目的が阻害されない範囲で、プロピレン、1ーブテン等のオレフィン類；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、nーブチルビニルエーテル等のビニルエーテル類；アリルアルコール；ビニルトリメチルシラン等の他の共重合性単量体から誘導される成分を有していてもよい。

【0012】本発明における多層構造重合体粒子は、硬質層を最外層として有しかつゴム層を内部に有することを特徴とする。ここでいうゴム層とはガラス転移温度

(以下、T<sub>g</sub>と称することがある)が25℃以下の重合体層、硬質層とはT<sub>g</sub>が25℃より高い重合体層のことを表す。多層構造重合体粒子は2層または3層で構成されていても4層以上で構成されても良い。2層構造の場合は、ゴム層(中心層)/硬質層(最外層)の構成であり、3層構造の場合は、硬質層(中心層)/ゴム層(中間層)/硬質層(最外層)、ゴム層(中心層)/ゴム層(中間層)/硬質層(最外層)またはゴム層(中心層)/硬質層(中間層)/硬質層(最外層)の構成であり、4層構造の場合には、例えば、ゴム層(中心層)/硬質層(中間層)/ゴム層(中間層)/硬質層(最外層)の構成である。

【0013】本発明の多層構造重合体粒子のゴム層の組成については特に規制されないが、構成するのに好ましい重合体としては、例えば、ポリブタジエン、ポリイソブレン、ブタジエン-イソブレン共重合体、ポリクロロブレン、スチレン-ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、アクリル酸エステル-ブタジエン共重合体などの共役ジエン系重合体、該共役ジエン系重合体の水素添加物、エチレン-プロピレン共重合体などのオレフィン系ゴム、ポリアクリル酸エステルなどのアクリル系ゴム、ポリオルガノシロキサン、熱可塑性エラストマー、エチレン系アイオノマー共重合体などが挙げられ、これらは1種または2種以上で使用される。中でも、アクリル系ゴム、共役ジエン系重合体または共役ジエン系重合体の水素添加物が好ましい。

【0014】アクリル系ゴムを形成させる重合で用いられるアクリル酸エステルとしては、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸オクチル等のアクリル酸アルキルエステルなどが挙げられる。中でも、アクリル酸ブチルまたはアクリル酸エチルが好ましい。

【0015】アクリル系ゴムまたは共役ジエン系重合体を製造するための、主として、アクリル酸アルキルエステルおよび/または共役ジエン系化合物からなる単量体系の重合において、これらの主成分以外の単官能の重合性単量体を、必要に応じて共重合させることができる。共重合させ得る他の単官能の単量体としては、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸アミル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸デシル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸オクタデシル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸ナフチル、メタクリル酸イソボルニル等のメタクリル酸エステル；スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン等の芳香族ビニル化合物；アクリロニトリル等が挙げられる。これらの他の単官能の重合性単量体は、ゴム層を形成する重合性単量体系の20重量%以下

が望ましい。

【0016】本発明で用いられる多層構造重合体粒子の一部を形成するゴム層は、ゴム弾性を発現させるために架橋した分子鎖構造を有していることが好ましく、また、ゴム層の分子鎖とそれに隣接する層中の分子鎖が化学結合によりグラフトされていることが好ましい。そのためには、ゴム層を形成させるための単量体系の重合において、少量の多官能の重合性単量体を架橋剤またはグラフト剤として併用することが好ましい場合がある。多官能の重合性単量体は、分子内に炭素-炭素間二重結合を2個以上有する単量体であり、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、桂皮酸等の不飽和カルボン酸とアリルアルコール、メタリルアルコール等の不飽和アルコールまたはエチレングリコール、ブタンジオール等のグリコールとのエステル；フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、マレイン酸等のジカルボン酸と前記の不飽和アルコールとのエステルなどが包含され、具体的には、アクリル酸アリル、アクリル酸メタリル、メタクリル酸アリル、メタクリル酸メタリル、桂皮酸アリル、桂皮酸メタリル、マレイン酸ジアリル、フタル酸ジアリル、テレフタル酸ジアリル、イソフタル酸ジアリル、ジビニルベンゼン、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート等が例示される。なお、前記の用語「ジ(メタ)アクリレート」は、「ジアクリレート」と「ジメタクリレート」との総称を意味する。これらは、単独でも、複数種を組み合わせても用いられる。中でも、メタクリル酸アリルが好適に用いられる。ただし、多官能の重合性単量体の量が多すぎると、ゴムとしての性能を低下させ、ひいては熱可塑性樹脂組成物の柔軟性を低下させるので、多官能の重合性単量体の使用量は、ゴム層を形成する重合性単量体全体の10重量%以下に止めることが好ましい。なお、共役ジエン系化合物を主成分とする単量体系を用いる場合には、それ自体が架橋あるいはグラフト点として機能するため、必ずしも多官能の重合性多量体を併用しなくてもよい。

【0017】本発明において硬質層を形成させるために使用され得るラジカル重合性単量体としては、例えば、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル等のメタクリル酸アルキル；メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸イソボルニル、メタクリル酸アダマンチル等の脂環骨格を有するメタクリル酸エステル；メタクリル酸フェニル等の芳香環を有するメタクリル酸エステル；スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン等の芳香族ビニル化合物；アクリロニトリル等が例示される。これらのラジカル重合性単量体は、単独でも、複数種を組み合わせても用いられる。好ましいラジカル重合性単量体系としては、メタクリル酸メチルまたはスチレンの単独もしくはそれを主成分とする2種以上のラジカル重合性単量体の組み合わせが挙げ

5

られる。

【0018】本発明において多層構造重合体粒子が水酸基に対して反応性または親和性を有する少なくとも1種の官能基を有する場合、得られる熱可塑性樹脂組成物においてエチレンービニルアルコール系共重合体のマトリクス中での該多層構造重合体の分散性が向上し、ガスバリア性および/または柔軟性がより良好となるので好ましい。従って、多層構造重合体粒子を製造するための重合反応において、単量体の一部として、水酸基に対して反応性もしくは親和性を有する官能基またはそれが保護された形の官能基を有するラジカル重合性化合物を使用することが好ましい。

【0019】多層構造重合体粒子の上記官能基を形成させるために用いることが好ましい、水酸基との反応性もしくは親和性を有する共重合可能な化合物としては、下記の混和条件下でエチレンービニルアルコール系共重合体中の水酸基と反応して化学結合を生ずることのできる基もしくは水酸基と水素結合のような分子間結合を生ずることのできる基を有する不飽和化合物などが挙げられる。上記の水酸基に対して反応性もしくは親和性を有する官能基としては、例えば、水酸基、エポキシ基、イソシアネート基(—NCO)、カルボキシル基などの酸基、無水マレイン酸から誘導されるような酸無水物基、下記の混和条件で保護基がはずれ前記のいずれかの基に変化するような基などが挙げられる。

【0020】その具体例は、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシプロピル、クロトン酸2-ヒドロキシエチル、3-ヒドロキシ-1-プロペン、4-ヒドロキシ-1-ブテン、シス-4-ヒドロキシ-2-ブテン、トランス-4-ヒドロキシ-2-ブテン等の水酸基を有する重合性化合物；アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、アリルグリシジルエーテル、3,4-エポキシブテン、4,5-エポキシペンチル(メタ)アクリレート、10,11-エポキシウンデシルメタクリレート、p-グリシジルスチレン等のエポキシ基含有重合性化合物；アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、桂皮酸、イタコン酸、マレイン酸、シトラコン酸、アコニチン酸、メザコン酸、メチレンマロン酸等のカルボン酸等である。なお、前記の用語「ジ(メタ)アクリレート」は、「ジアクリレート」と「ジメタクリレート」との総称を意味し、「(メタ)アクリル酸」は「アクリル酸」と「メタクリル酸」との総称を意味する。

【0021】水酸基に対して反応性もしくは親和性を有する官能基またはそれが保護された形の官能基を有するラジカル重合性化合物の使用量は、多層構造重合体粒子を製造するための単量体全体に対して0.01~75重量%であることが好ましく、0.1~40重量%であることがより好ましい。なお、上記の保護基は、後述するようなEVOHとの混和条件ではずれ前記官能基を与え

6

るような基であり、本発明の目的が阻害されない基であればよい。保護された官能基を有するラジカル重合性化合物としては、メタクリルカルバミン酸ト-ブチル等が挙げられる。

【0022】多層構造重合体粒子が水酸基に対して反応性または親和性を有する官能基を有するものである場合、該官能基は最外層である硬質層中の分子鎖上に存在するのが好ましいが、EVOHとの樹脂組成物の形において該官能基が該EVOH中の水酸基に対して実質的に反応し得るか、または分子間結合を形成し得る限りにおいて、多層構造重合体粒子の各層のいずれに存在してもよい。

【0023】多層構造重合体粒子におけるゴム層の含量は50~90重量%の範囲内であることが好ましい。ゴム層を形成する重合体部分の量が少なすぎると柔軟性が不足し、最外層を形成する重合体部分の量が少なすぎると多層構造重合体粒子のハンドリング性が低下する。

【0024】本発明に用いる多層構造重合体粒子の粒子径は、特には限定されないが、0.03~0.5μmの範囲内であることが好ましい。

【0025】本発明における多層構造重合体粒子を製造するための重合法については、特に制限がなく、例えば、通常の乳化重合法に準拠することにより、球状の多層構造重合体粒子を容易に得ることが出来る。乳化重合法においては、公知の手段に従い、オクチルメルカプタン、ラウリルメルカプタン等の連鎖移動剤を必要に応じて用いることが出来る。なお、乳化重合後、ポリマーラテックスからの多層構造重合体粒子の分離取得は、公知の方法に従って凝固乾燥することによって行うことが出来る。

【0026】本発明の熱可塑性樹脂組成物におけるEVOH/多層構造重合体粒子の重量比は、柔軟性およびガスバリア性の両方において優れる点から5/95~95/5の範囲内であることが好ましいが、柔軟性が高度に要求される場合、5/95~75/25の範囲内であることがより好ましく、また、ガスバリア性が高度に要求される場合、25/75~95/5の範囲内であることがより好ましい。

【0027】多層構造重合体粒子は、エチレンービニルアルコール系共重合体との樹脂組成物中において0.03~1μmの範囲内の平均粒子径で分散していることが、柔軟性が特に良好となる点で好ましい。なお、樹脂組成物中の多層構造重合体粒子の一部は、相互に凝集して存在していても差し支えない。また、樹脂組成物中の多層構造重合体粒子はその少なくとも一部がEVOHとの間で化学結合を形成していてもよい。

【0028】本発明の熱可塑性樹脂組成物は、例えば、上記のエチレンービニルアルコール系共重合体、多層構造重合体粒子および所望により他の成分を混合することにより得ることができる。これらを混合する方法として

は、特に制限されることなく、樹脂同士の混合のために通常用いられている公知の方法を適用することが出来る。例えば、熔融混合法を採用する場合、エチレン-ビニルアルコール系共重合体と多層構造重合体粒子とを、所望により安定剤、染料、顔料、可塑剤、滑剤、充填剤、他の樹脂等を適宜加えた後、スクリー型押出機等を用いて例えば200~300℃の温度で熔融混練すればよい。なお、熱可塑性樹脂組成物の製造のために使用できる多層構造重合体粒子は、エチレン-ビニルアルコール系共重合体との混合において粒子状で十分に分散できる形態のものが好適であるが、例えば、相互に外層部分で融着した状態のペレット状物であってもよい。

【0029】本発明の組成物に対して配合可能な安定剤としては、酸化安定剤、熱安定剤、紫外線安定剤などを挙げることが出来、一般に付加重合体に用いられるものが好適である。酸化安定剤または熱安定剤としては、例えば、立体障害のあるフェノール類、ヒドロキノン類、ホスフェート類等の1種または2種以上を挙げることが出来る。また、紫外線安定剤としては、例えば、各種の置換レゾルシノール、サリチル酸塩、ベンゾトリアゾール、ベンゾフェノン等を挙げることが出来る。

【0030】本発明の熱可塑性樹脂組成物においては、多層構造重合体粒子は完全には熔融しないこともあるが、組成物全体としては熔融流動性に優れており、射出成形、押出成形、プレス成形、ブロー成形、カレンダー成形、流延成形等の任意の成形法によって、所望の成形体に成形することができる。

#### 【0031】

【実施例】次に、本発明の実施例を示すが、本発明はこれにより限定されるものではない。なお、実施例における物性値は次に示す方法(1)~(5)で測定した。

(1) 強伸度および80%伸長時の応力：射出成形機を用いて厚さ1mmのダンベル状の試験片を成形し、引張試験機(島津製作所製AG5000)を用いて測定した(歪速度：50cm/min)。

(2) アイゾット衝撃強さ：射出成形機を用いて試験片を成形し、JIS K7100に準拠してアイゾット衝撃値を測定した。

(3) ガスバリア性：樹脂組成物を用いて、熔融温度より20℃高い温度条件下にプレス成形して、厚さ200mmのフィルムを作製した。このフィルムについて、ガス透過測定装置(柳本製作所製「GTR-10」)を用いて、酸素圧2.5kg/cm<sup>2</sup>、温度35℃の条件における酸素透過係数P<sub>O2</sub>を測定し、これをガスバリア性の指標とした。

(4) ガラス転移温度：DSC(メトラ-社製 TA-4000)を用い、昇温速度10℃/minの条件で測定した。

(5) 粒子径：多層構造重合体粒子の粒子径は、レーザー粒径解析装置(大塚電子「PAR-III」)を用い

て、動的光散乱法により測定した。

【0032】(合成例1：多層構造重合体粒子の製造-1) 窒素雰囲気下、攪拌翼、冷却管および滴下ロートを装着した重合器に、蒸留水600重量部、乳化剤としてのラウリルザルコシン酸ナトリウム0.168重量部およびステアリン酸ナトリウム2.1重量部を加え、70℃に加熱して均一に溶解させた。次いで、同温度において、アクリル酸ブチル150重量部および多官能の重合性単量体としてのメタクリル酸アリル0.15重量部を加え、30分間攪拌した後、ペルオキシ二硫酸カリウム0.15重量部を加えて重合を開始した。4時間後、ガスクロマトグラフィーで各単量体がすべて消費されたことを確認した。

【0033】次いで、得られた共重合体ラテックスにペルオキシ二硫酸カリウム0.3重量部を加えた後、メタクリル酸メチル50重量部を滴下ロートより2時間かけて滴下した。滴下終了後、70℃で、さらに30分間反応を続け、単量体が消費されたことを確認して重合を終了した。得られたラテックスの粒子径は0.23μmであった。これを-20℃に24時間冷却して凝集させた後、凝集物を取り出し、80℃の熱水で3回洗浄した。さらに、50℃で2日間減圧乾燥して、多層構造重合体粒子[A-1]を得た。得られた多層構造重合体粒子[A-1]は、アクリル酸ブチルを主成分とするアクリル系ゴム(Tg=-54℃)を内層とし、ポリメタクリル酸メチル(Tg=105℃)を硬質最外層とする粒子径0.23μmの2層構造の粒子であった。

【0034】(合成例2：多層構造重合体粒子の製造-2) オートクレープに蒸留水200部、乳化剤としてのオレイン酸ナトリウム4.0重量部、ロンガリット(ホルムアルデヒドナトリウムスルホキシレート)0.267重量部、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム0.13重量部および硫酸第一鉄7水和物0.008重量部を仕込み、攪拌下、窒素置換しながら50℃に昇温した。30分後、ブタジエン80重量部を加え、さらに30分後この温度を保持しながら攪拌を続けた。次いで、同温度で、クメンハイドロパーオキシド0.1重量部を加えて重合を開始した。4時間後、ガスクロマトグラフィーで単量体がすべて消費されたことを確認した。

【0035】次に、得られた重合体ラテックスを、窒素雰囲気下に、攪拌翼、冷却管および滴下ロートを装着した重合器に移し、70℃に昇温した。さらに、ペルオキシ二硫酸カリウム0.1重量部を加えた後、メタクリル酸メチル20重量部およびスチレン5重量部の混合物を滴下ロートより2時間かけて滴下した。滴下終了後、70℃で、さらに30分間反応を続け、各単量体が消費されたことを確認して重合を終了した。得られたラテックスの粒子径は0.15μmであった。これを-20℃に24時間冷却して凝集させた後、凝集物を取り出し、80℃の熱水で3回洗浄した。さらに、50℃で2日間減

圧乾燥して、多層構造重合体粒子〔A-2〕を得た。得られた多層構造重合体粒子〔A-2〕は、ブタジエンゴム ( $T_g = -102^\circ\text{C}$ ) の内層を有し、メタクリル酸メチルを主成分とする硬質最外層 ( $T_g = 104^\circ\text{C}$ ) を有する粒子径  $0.15\mu\text{m}$  の2層構造の粒子であった。

【0036】(合成例3:多層構造重合体粒子の製造-3)オートクレーブに蒸留水200部、ロジン酸カリウム2重量部、ロンガリット(ホルムアルデヒドナトリウムスルホキシレート)0.267重量部、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム0.1重量部、硫酸第一鉄7水和物0.008重量部、水酸化カリウム0.04重量部および炭酸カリウム1.2重量部を仕込み、攪拌下、窒素置換しながら  $50^\circ\text{C}$  に昇温した。30分後、イソブレン5重量部およびブタジエン70重量部を加え、さらに30分間この温度を保持しながら攪拌を続けた。次いで、同温度で、クメンハイドロパーオキシド0.1重量部を加えて重合を開始した。4時間後、ガスクロマトグラフィーで単量体がすべて消費されたことを確認した。

【0037】次に、得られた重合体ラテックスを、窒素雰囲気下に、攪拌翼、冷却管および滴下ロートを装着した重合器に移し、 $70^\circ\text{C}$  に昇温した。さらに、ペルオキソ二硫酸カリウム0.25重量部を加えた後、メタクリル酸メチル20重量部、スチレン5重量部およびtert-ブートキシメルカプタン0.2重量部の混合物を滴下ロートより2時間かけて滴下した。滴下終了後、 $70^\circ\text{C}$  で、さらに30分間反応を続け、各単量体が消費されたことを確認して重合を終了した。得られたラテックスの粒子径は  $0.15\mu\text{m}$  であった。これを  $-20^\circ\text{C}$  に24時間冷却して凝集させた後、凝集物を取り出し、 $80^\circ\text{C}$  の熱水で3回洗浄した。さらに、 $50^\circ\text{C}$  で2日間減圧乾燥して、多層構造重合体粒子〔A-3〕を得た。得られた多層構造重合体粒子〔A-3〕は、ブタジエンを主成分とするジエン系ゴム ( $T_g = -97^\circ\text{C}$ ) の内層を有し、メタクリル酸メチルを主成分とする硬質最外層 ( $T_g = 104^\circ\text{C}$ ) を有する粒子径  $0.13\mu\text{m}$  の2層構造の粒子であった。

【0038】(合成例4:多層構造重合体粒子の製造-4)ブタジエン80重量部のかわりに、ブタジエン40重量部およびアクリル酸ブチル40重量部の混合物を加え、次にメタクリル酸メチル20重量部およびスチレン5重量部のかわりにスチレン25重量部を加えた以外は、合成例2と同様にして、ブタジエンを主成分とするジエン系ゴム ( $T_g = -81^\circ\text{C}$ ) の内層を有し、ポリスチレンを硬質最外層 ( $T_g = 100^\circ\text{C}$ ) とする粒子径  $0.16\mu\text{m}$  の2層構造の粒子〔A-4〕を得た。

【0039】(合成例5:多層構造重合体粒子の製造-5)アクリル酸ブチル150重量部をアクリル酸エチル150重量部に変更し、メタクリル酸メチル50重量部をメタクリル酸メチル48重量部およびアクリル酸エチル2重量部の混合物に変更した以外は、合成例1と同様に

して、アクリル酸エチルを主成分とするアクリル系ゴム ( $T_g = -24^\circ\text{C}$ ) の内層を有し、メタクリル酸メチルを主成分とする硬質最外層 ( $T_g = 105^\circ\text{C}$ ) を有する粒子径  $0.20\mu\text{m}$  の2層構造の粒子〔A-5〕を得た。

【0040】(合成例6:多層構造重合体粒子の製造-6)アクリル酸ブチル150重量部のかわりに、アクリル酸ブチル125重量部およびスチレン25部の混合物を加えた以外は、合成例1と同様にして、アクリル酸ブチルを主成分とするアクリル系ゴム ( $T_g = -38^\circ\text{C}$ ) の内層を有し、ポリメタクリル酸メチルを硬質最外層 ( $T_g = 105^\circ\text{C}$ ) とする粒子径  $0.25\mu\text{m}$  の2層構造の粒子〔A-6〕を得た。

【0041】(合成例7:多層構造重合体粒子の製造-7)窒素雰囲気下、攪拌翼、冷却管および滴下ロートを装着した重合器に、蒸留水600重量部、乳化剤としてのラウリルサルコシ酸ナトリウム0.136重量部およびステアリン酸ナトリウム1.7重量部を加え、 $70^\circ\text{C}$  に加熱して均一に溶解させた。次いで、同温度において、アクリル酸ブチル100重量部、アクリル酸エチル60重量部および多官能の重合性単量体としてのメタクリル酸アリル2.0重量部を加え、30分攪拌した後、ペルオキソ二硫酸カリウム0.15重量部を加えて重合を開始した。4時間後、ガスクロマトグラフィーで各単量体がすべて消費されたことを確認した。

【0042】次いで、得られた共重合体ラテックスにペルオキソ二硫酸カリウム0.3重量部を加えた後、メタクリル酸メチル60重量部、メタクリル酸20重量部および連鎖移動剤としてのn-オクチルメルカプタン0.1重量部の混合物を滴下ロートより2時間かけて滴下した。滴下終了後、 $70^\circ\text{C}$  で、さらに30分間反応を続け、各単量体が消費されたことを確認して重合を終了した。得られたラテックスの粒子径は  $0.20\mu\text{m}$  であった。これを  $-20^\circ\text{C}$  に24時間冷却して凝集させた後、凝集物を取り出し、 $80^\circ\text{C}$  の熱水で3回洗浄した。さらに、 $50^\circ\text{C}$  で2日間減圧乾燥して、多層構造重合体粒子〔A-7〕を得た。得られた多層構造重合体粒子〔A-7〕は、アクリル酸ブチルを主成分とするアクリル系ゴム ( $T_g = -44^\circ\text{C}$ ) の内層を有し、メタクリル酸メチルを主成分とする硬質最外層 ( $T_g = 128^\circ\text{C}$ ) を有する粒子径  $0.20\mu\text{m}$  の2層構造の粒子であった。

【0043】(合成例8:多層構造重合体粒子の製造-8)窒素雰囲気下、攪拌翼、冷却管および滴下ロートを装着した重合器に、蒸留水600重量部、乳化剤としてのラウリルサルコシ酸ナトリウム0.15重量部およびステアリン酸ナトリウム1.3重量部を加え、 $70^\circ\text{C}$  に加熱して均一に溶解させた。次いで、同温度において、アクリル酸ブチル150重量部および多官能の重合性単量体としてのメタクリル酸アリル0.8重量部を加え、30分攪拌した後、ペルオキソ二硫酸カリウム0.

## 11

15重量部を加えて重合を開始した。4時間後、ガスクロマトグラフィーで各単量体がすべて消費されたことを確認した。

【0044】次いで、得られた共重合体ラテックスにペルオキソ二硫酸カリウム0.3重量部を加えた後、メタクリル酸メチル40重量部およびメタクリル酸2-ヒドロキシエチル10重量部の混合物を滴下ロートより2時間かけて滴下した。滴下終了後、70℃で、さらに30分間反応を続け、各単量体が消費されたことを確認して重合を終了した。得られたラテックスの粒子径は0.32μmであった。これを-20℃に24時間冷却して凝集させた後、凝集物を取り出し、80℃の熱水で3回洗浄した。さらに、50℃で2日間減圧乾燥して、多層構造重合体粒子[A-8]を得た。得られた多層構造重合体粒子[A-8]は、アクリル酸ブチルを主成分とするアクリル系ゴム(Tg=-54℃)の内層を有し、メタクリル酸メチルを主成分とする硬質最外層(Tg=106℃)を有する粒子径0.32μmの2層構造の粒子であった。

【0045】(合成例9:多層構造重合体粒子の製造-9)アクリル酸ブチル150重量部のかわりに、アクリル酸ブチル120重量部およびメタクリル酸60重量部の混合物を加え、メタクリル酸メチル50重量部を20重量部に変更した以外は、合成例1と同様にして、アクリル酸ブチルを主成分とするアクリル系ゴム(Tg=-6℃)の内層を有し、メタクリル酸メチルを主成分とする硬質最外層(Tg=105℃)を有する粒子径0.21μmの2層構造の粒子[A-9]を得た。

【0046】(合成例10:多層構造重合体粒子の製造-10)メタクリル酸メチル40重量部を45重量部に変更し、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル10重量部をマレイン酸5重量部に変更した以外は、合成例8と同様にして、アクリル酸ブチルを主成分とするアクリル系ゴム(Tg=-54℃)の内層を有し、メタクリル酸メ

## 12

\*チルを主成分とする硬質最外層(Tg=105℃)を有する粒子径0.26μmの2層構造の粒子[A-10]を得た。

【0047】(合成例11:多層構造重合体粒子の製造-11)メタクリル酸20重量部をメタクリル酸グリシジル10重量部に変更し、メタクリル酸メチル60重量部をスチレン70重量部に変更した以外は、合成例7と同様にして、アクリル酸ブチルを主成分とするアクリル系ゴム(Tg=-49℃)の内層を有し、スチレンを主成分とする硬質最外層(Tg=93℃)を有する粒子径0.18μmの2層構造の粒子[A-11]を得た。

【0048】(実施例1~9)上記A-1~9の多層構造重合体粒子と、エチレン含有率が32モル%、酢酸ビニル成分のケン化度が99.5モル%のエチレン-ビニルアルコール系共重合体[B-1]またはエチレン含有率が38モル%、酢酸ビニル成分のケン化度が99.5モル%のエチレン-ビニルアルコール系共重合体[B-2]およびエチレン含有率が44モル%、酢酸ビニル成分のケン化度が99.4モル%のエチレン-ビニルアルコール系共重合体[B-3]を表1に示す割合で混合し、ラボプラストミルを用いて240℃で溶融混練することによって、熱可塑性樹脂組成物を得た。次いで、この熱可塑性樹脂組成物を240~280℃の温度範囲で射出成形して、得られた試験片などを用いて諸物性を測定した。その結果を表1に示す。

【0049】(比較例1:EVOHの評価)エチレン含有率が38モル%、酢酸ビニル成分のケン化度が99.5モル%のエチレン-ビニルアルコール系共重合体[B-2]を上記のアイゾット衝撃強度試験に供した結果、1.7kg・cm/cmであり、柔軟性が極めて不足していることがわかった。得られた結果を表1に示す。

【0050】

【表1】

表1

実施例	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
比較例										1
多層構造重合体粒子(重量比)	A-1 10	A-2 20	A-3 25	A-4 30	A-5 40	A-6 50	A-7 10	A-8 15	A-9 10	----
EVOH(重量比)	B-1 90	B-2 80	B-2 75	B-3 70	B-1 60	B-1 50	B-1 90	B-2 85	B-1 90	B-2 100
ゴム層(%)	BA 150	Bd 80	Ip/Bd 5/70	BA/Bd 40/40	EA 150	BA/Si 125/25	BA/EA 100/60	BA 150	BA/MMA 120/60	----
硬質層(%)	MMA 50	MMA/Si 20/8	MMA/Si 20/5	Si 25	MMA/EA 48/2	MMA 50	MMA/MMA 60/20	MMA/HEMA 40/10	MMA 20	----
粒径(μm)	0.23	0.15	0.13	0.16	0.20	0.25	0.20	0.32	0.21	----
伸度(%)	50	68	84	102	121	137	54	74	51	8
Izod衝撃強度(kg・cm/cm)	NB	NB	NB	NB	NB	NB	NB	NB	NB	1.7
酸素透過係数(cc・20μm/m <sup>2</sup> ・day・atm)	1.3	1.5	2.1	3.3	3.7	4.2	0.7	0.9	0.7	3.8

【0051】上記表1中、「ゴム層」および「硬質層」※50※の欄において、「BA」は「アクリル酸ブチル」、「M

MA」は「メタクリル酸メチル」、「Bd」は「ブタジエン」、「St」は「スチレン」、「Ip」は「イソプレン」、「EA」は「アクリル酸エチル」、「MAA」は「メタクリル酸」、「HEMA」は「メタクリル酸2-ヒドロキシエチル」をそれぞれ表し、例えば「Ip/Bd, 20/80」は、イソプレン20重量部とブタジエン80重量部とを使用したことを意味する。また、「Izod衝撃強度」の欄における「NB」とは「破断せず」を意味する。

【0052】表1から明らかなように、EVOHと多層構造重合体粒子からなる実施例1～9の熱可塑性樹脂組成物は、EVOH単独に比較して、ガスバリア性を実質上低下させることなく、伸度およびアイゾット衝撃強度からわかるように柔軟性が大幅に改善されていることがわかる。また、多層構造重合体粒子が水酸基に対して反\*

\*応性または親和性を有する官能基を有する場合（実施例7～9）、特にガスバリア性が優れていることがわかる。

【0053】（実施例10～16）多層構造重合体粒子およびEVOHとして表2に示したものを、同表に示した割合で使用して、両者を240℃で溶融混練することによって、熱可塑性樹脂組成物を得た。次いで、この熱可塑性樹脂組成物から、各種試験片を成形し、物性測定をした。結果を表2に示す。

【0054】（比較例2：多層構造重合体粒子の評価）A-1の多層構造重合体粒子から得られた試験片について諸物性を測定した。得られた結果を表2に示す。

【0055】

【表2】

表2

実施例	10	11	12	13	14	15	16	
比較例								2
多層構造重合体粒子（重量比）	A-2 60	A-3 75	A-4 70	A-5 80	A-10 80	A-6 90	A-11 90	A-1 100
EVOH（重量比）	B-1 40	B-1 25	B-3 30	B-1 20	B-1 20	B-1 10	B-1 10	---
ゴム層（%）	Bd 80	Ip/Bd 20/80	BA/Bd 40/40	EA 150	BA 150	BA/St 125/25	BA/EA 100/60	BA 150
硬質層（%）	MMA/St 20/5	MMA/St 20/5	St 70	MMA/EA 48/2	MMA/EA/BA 45/5	MMA 50	St/GMA 70/10	MMA 50
粒径（μm）	0.15	0.13	0.16	0.20	0.28	0.25	0.18	0.23
伸度（%）	168	191	213	224	245	172	270	290
80%伸長時の応力（kgf/cm <sup>2</sup> ）	90	70	60	60	50	60	50	30
酸素透過係数（cc.20μm/m <sup>2</sup> .day.atm）	12.3	15.2	18.5	23.1	20.0	24.8	15.8	>10 <sup>4</sup>

【0056】上記表2中、「BA」、「MMA」、「Bd」、「St」、「Ip」、「EA」、「Ip/Bd」などは、表1について説明したとおりの意味を有する。また「GMA」は「メタクリル酸グリシジル」を表す。

【0057】表2から明らかなように、多層構造重合体粒子がEVOHより過剰に存在する系（実施例10～16）では、熱可塑性樹脂組成物はミドルガスバリア性を有し、伸度および80%伸長時の応力からわかるように柔軟性が特に優れる。また、多層構造重合体粒子が水酸基に対して反応性または親和性を有する官能基を有する場合（実施例14、16）、特に柔軟性に優れていることがわかる。

【0058】（比較例3：多層構造重合体粒子と高密度ポリエチレンの組成物の評価）エチレンービニルアルコール系共重合体の代わりに高密度ポリエチレンと多層構

※造重合体粒子[A-1]を表3に示す割合で混合し、ラボプラストミルを用いて240℃で溶融混練することによって、熱可塑性樹脂組成物を得た。次いでこの熱可塑性樹脂組成物の酸素透過係数および分散性を測定した。結果を表3に示す。

【0059】（比較例4：オレフィン組成物の評価）多層構造重合体粒子の代わりにポリプロピレンとエチレンービニルアルコール系共重合体[B-1]を表3に示す割合で混合し、ラボプラストミルを用いて240℃で溶融混練することによって、熱可塑性樹脂組成物を得た。次いでこの熱可塑性樹脂組成物の酸素透過係数および分散性を測定した。結果を表3に示す。

【0060】

【表3】



表3

比較例	3	4
多層構造重合体粒子 (またはその代替) (重量比)	A-1 50	ポリプロピレン 70
EVOH (またはその代替) (重量比)	高密度ポリエチレン 50	B-1 30
酸素透過係数 (cc.20 $\mu$ m/m <sup>2</sup> .day.atm)	$5 \times 10^3$	$3 \times 10^3$
分散性	○	×

【0061】表3から明らかなように、エチレンービニルアルコール系共重合体の代わりに高密度ポリエチレンを含有する系では、熱可塑性樹脂組成物は酸素透過係数が高い。また、多層構造重合体粒子の代わりにポリプロピレンを含有する系では、熱可塑性樹脂組成物は酸素透過係数が高く、さらに透過型電子顕微鏡による観察より分散性が悪く、相溶性も不良であることがわかる。

【0062】上記の実施例および比較例から明らかなように、本発明に従う実施例1～16の熱可塑性樹脂組成物は、柔軟性およびガスバリア性がともに優れることがわかる。また、該熱可塑性樹脂組成物は、EVOH含量が多い場合は特にガスバリア性に優れ、多層構造重合体粒子含量が多い場合は特に柔軟性に優れる。

【0063】一方、多層構造重合体粒子を含有しない点で本発明とは相違する比較例1のエチレンービニルアルコール系共重合体単独では、伸度が8%であることから明らかなように、柔軟性が不十分であることがわかる。また、エチレンービニルアルコール系共重合体を含有し\*

\*ない点で本発明とは相違する比較例2の多層構造重合体粒子単独の集合体および、エチレンービニルアルコール系共重合体の代わりに高密度ポリエチレンを混合する点で本発明とは相違する比較例3では、酸素透過係数が著しく高いことから明らかなように、ガスバリア性が不十分であることがわかる。さらに、多層構造重合体粒子の代わりにポリプロピレンを混合する点で本発明とは相違する比較例4では、ガスバリア性が不十分であるとともに、相溶性が不良であることがわかる。

【0064】

【発明の効果】本発明によれば、ガスバリア性および柔軟性に優れる新規な熱可塑性樹脂組成物が提供される。したがって、本発明の熱可塑性樹脂組成物は、食品、医薬、医療器材、衣料などの包装材料として有用であるとともに、耐衝撃性が要求される燃料（ガソリンなど）用のチューブ、タンクあるいは農薬用ボトルとしても有用である。

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-249782

(43)Date of publication of application : 22.09.1997

(51)Int.Cl.

C08L 29/04

C08L 33/08

C08L 51/00

(21)Application number : 08-087456

(71)Applicant : KURARAY CO LTD

(22)Date of filing : 15.03.1996

(72)Inventor : ITOU CHIKANORI

SUZUKI KOICHI

FURUMIYA YUKIATSU

(54) THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a thermoplastic resin composition excellent in gas barrier properties and flexibility by mixing an ethylene/vinyl alcohol copolymer with a specified multilayer structure polymer particles.

SOLUTION: This composition comprises an ethylene/vinyl alcohol copolymer and a multilayer structure polymer particles in each of which the outermost layer is a rigid layer, and a rubber layer is present inside it. It is desirable that the multilayer structure polymer particles contain functional groups (e.g. hydroxyl, epoxy, isocyanato, carboxyl or acid anhydrido) being reactive with hydroxyl groups or having an affinity therefor.

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 18.09.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention is flexible and relates to the thermoplastics constituent which was excellent in gas barrier property. It is useful also as the tube, the tank, or the bottle for agricultural chemicals for the fuels (gasoline etc.) with which shock resistance is demanded while it is useful as wrapping, such as food, physic, a medical equipment, and garments, since this thermoplastics constituent is excellent in a mechanical property, gas barrier property, and flexibility.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, the ethylene-vinyl alcohol system copolymer (this may be called EVOH below) was excellent in a mechanical strength, a modulus of elasticity and surface hardness, abrasion resistance, and oilproof, and since the barrier property to oxygen gas is still higher, it has built the applicable field characteristic as various wrapping. However, if it sees as an industrial use ingredient, it is inferior to flexibility and application expansion is limited.

[0003] As a technique which gives flexibility to EVOH until now, the approach of blending olefin system resin is proposed. However, originally EVOH and olefin system resin have low compatibility, a certain kind of mechanical engine performance cannot be spoiled remarkably, or transparency falls greatly and the moldings by the blend object of both for the poor dispersibility in both blend object cannot offer a satisfaction \*\*\*\* thermoplastics constituent.

[0004] Although the multilayer-structure polymer which was excellent in flexibility on the other hand is used in order to improve shock resistance in recent years to acrylonitrile-styrene-butadiene-rubber system resin, a polyvinyl chloride, polymethylmethacrylate, a polycarbonate, polyacetal, polyethylene terephthalate, polybutylene terephthalate, etc., the conventional multilayer-structure polymer and its constituent are [ gas barrier property ] insufficient. Moreover, there are not few constituents of a multilayer-structure polymer particle and other thermoplastics constituents, also when the description of the original resin disappears by combination.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention is the basis of such a situation and aims at offering the new resin constituent which was moreover excellent in flexibility taking advantage of the gas barrier property which EVOH has.

[0006]

[Means for Solving the Problem] As a result of inquiring wholeheartedly that this invention person etc. should solve the above-mentioned technical problem, a header and this invention were reached [ that the above-mentioned purpose excels / constituent / of EVOH and a multilayer-structure polymer particle / thermoplastics / in gas barrier property and flexibility, and ].

[0007] That is, this invention is a thermoplastics constituent containing an ethylene-vinyl alcohol system copolymer and a multilayer-structure polymer particle, and it is a thermoplastics constituent characterized by having a rubber layer inside while this multilayer-structure polymer particle has a hard layer as an outermost layer.

[0008] Hereafter, this invention is explained to a detail. The 25-55-mol range of the ethylene-vinyl alcohol system copolymer (EVOH) used in this invention is % preferably [ that ethylene content is 20-60 mol % ] and more preferably. When ethylene content is more than 20 mol %, since the decomposition temperature of EVOH becomes quite higher than the molding temperature of a resin constituent and the pyrolysis of EVOH at the time of shaping of a resin constituent can be controlled, it is desirable. On the other hand, when ethylene content is less than [ 60 mol % ], it is desirable at the point that especially the gas barrier property that is the description of EVOH is excellent. Moreover, as for a melt index (temperature: 190 degrees C, load:2160g), it is desirable that they are 1-30g / 10min.

[0009] Especially the manufacture approach of this EVOH is not limited, it is the approach conventionally learned in ethylene-carboxylic-acid vinyl system copolymers, such as an ethylene-vinylacetate copolymer, and the approach of saponifying is mentioned. For example, EVOH can be manufactured by being because an ethylene-vinylacetate copolymer being saponified in a hydrocarbon or a solvent like alcohol using an acid or an alkali catalyst, or saponifying in the state of melting within kneading equipment like a roll or an extruder etc. In addition, as an ethylene-carboxylic-acid vinyl system copolymer, it could be manufactured by which approaches learned conventionally, such as a high pressure process and the \*\*\*\* method.

[0010] When EVOH is the saponification object of an ethylene-carboxylic-acid vinyl system copolymer, at the time of manufacture of a resin constituent, in the point that generating of the gelation object in the time of shaping etc. is controlled, whenever [ saponification / of a carboxylic-acid vinyl component / 90% or more of ] is desirable, and is more desirable. [ 95% or more of ]

[0011] In addition, although EVOH has an ethylene component and a vinyl alcohol component as a main configuration unit, it may have the component which is the range where the purpose of this invention is not checked, and is guided by request from other copolymerization nature monomers, such as vinyl ether; allyl alcohol; vinyl trimethyl silanes, such as the olefins; methyl vinyl ether, such as a propylene and 1-butene, ethyl vinyl ether, and t-butyl vinyl ether.

[0012] The multilayer-structure polymer particle in this invention is characterized by having a hard layer as an outermost layer, and having a rubber layer inside. Glass transition temperature ( $T_g$  may be called hereafter) expresses a polymer layer 25 degrees C or less as a rubber layer here, and expresses the thing of a polymer layer with  $T_g$  higher than 25 degrees C as a hard layer. Even if the multilayer-structure polymer particle consists of two-layer or three layers, it may consist of four or more layers. In the case of two-layer structure, it is the configuration of a rubber layer (main layer) / hard layer (the outermost layer). In the case of a three-tiered structure It is the configuration of a hard layer (main layer) / rubber layer (interlayer) / hard layer (the outermost layer), a rubber layer (main layer) / rubber layer (interlayer) / hard layer (the outermost layer), or a rubber layer (main layer) / hard layer (interlayer) / hard layer (the outermost layer). In the case of 4 layer structures, it is the configuration of for example, a rubber layer (main layer) / hard layer (interlayer) / rubber layer (interlayer) / hard layer (the outermost layer).

[0013] As a polymer desirable although are not regulated especially about the presentation of the rubber layer of the multilayer-structure polymer particle of this invention, and constituted For example, polybutadiene, polyisoprene, a butadiene-isoprene copolymer, Polychloroprene, a styrene-butadiene copolymer, an acrylonitrile-butadiene copolymer, Conjugated diene system polymers, such as an acrylic ester-butadiene copolymer, Olefin system rubber, such as a hydrogenation object of this conjugated diene system polymer, and ethylene propylene rubber, Acrylic rubber, such as polyacrylic ester, polyorganosiloxane, thermoplastic elastomer, an ethylene system ionomer copolymer, etc. are mentioned, and these are used by one sort or two sorts or more. Especially, the hydrogenation object of acrylic rubber, a conjugated diene system polymer, or a conjugated diene system polymer is desirable.

[0014] As acrylic ester used by the polymerization in which acrylic rubber is made to form, acrylic-acid alkyl ester, such as a methyl acrylate, an ethyl acrylate, acrylic-acid propyl, butyl acrylate, 2-ethylhexyl acrylate, and acrylic-acid octyl, etc. is mentioned, for example. Especially, butyl acrylate or an ethyl acrylate is desirable.

[0015] In the polymerization of a monomer system which mainly consists of acrylic-acid alkyl ester

and/or a conjugated diene system compound in order to manufacture acrylic rubber or a conjugated diene system polymer, copolymerization of the monofunctional polymerization nature monomers other than these principal components can be carried out if needed. As other monofunctional monomers which can carry out copolymerization A methyl methacrylate, ethyl methacrylate, methacrylic-acid propyl, Methacrylic-acid butyl, methacrylic-acid amyl, methacrylic-acid hexyl, 2-ethylhexyl methacrylate, cyclohexyl methacrylate, methacrylic-acid octyl, Methacrylic-acid DESHIRU, methacrylic-acid dodecyl, methacrylic-acid octadecyl, Aromatic series vinyl compounds, such as methacrylic ester; styrene, such as methacrylic-acid phenyl, methacrylic-acid benzyl, methacrylic-acid naphthyl, and methacrylic-acid isobornyl, and alpha methyl styrene; acrylonitrile etc. is mentioned. 20 or less % of the weight of the polymerization nature monomer system of other monofunctional polymerization nature monomers of these which forms a rubber layer is desirable.

[0016] As for the rubber layer which forms a part of multilayer-structure polymer particle used by this invention, it is desirable to have the chain structure which constructed the bridge in order to make rubber elasticity discover, and it is desirable that the graft of the chain in the layer which adjoins the chain of a rubber layer and it is carried out by the chemical bond. For that purpose, in the polymerization of the monomer system for making a rubber layer form, it may be desirable to use together the polymerization nature monomer of little many organic functions as a cross linking agent or a graft agent. The polymerization nature monomer of many organic functions is a monomer which has two or more double bonds between carbon-carbon in intramolecular. For example, unsaturated carboxylic acid and allyl alcohol, such as an acrylic acid, a methacrylic acid, and cinnamic acid, Unsaturated alcohol or ethylene glycol, such as methallyl alcohol, Ester with glycols, such as butanediol; A phthalic acid, a terephthalic acid, The ester of dicarboxylic acid, such as isophthalic acid and a maleic acid, and the aforementioned unsaturated alcohol etc. is included. Specifically An acrylic-acid allyl compound, acrylic-acid metalllyl, a methacrylic-acid allyl compound, methacrylic-acid metalllyl, A cinnamic acid allyl compound, cinnamic acid metalllyl, maleic-acid diaryl, diallyl phthalate, Terephthalic-acid diaryl, diallyl isophthalate, a divinylbenzene, ethylene glycol di(meth)acrylate, butanediol di(meth)acrylate, hexandiol di(meth)acrylate, etc. are illustrated. In addition, the aforementioned vocabulary "di(meth)acrylate" means the generic name of "diacrylate" and "dimethacrylate." Even when it is independent, these are used even if it combines two or more sorts. Especially, a methacrylic-acid allyl compound is used suitably. However, if there are too many amounts of the polymerization nature monomer of many organic functions, since it will reduce the engine performance as rubber, as a result the flexibility of a thermoplastics constituent will be reduced, as for the amount of the polymerization nature monomer used of many organic functions, it is desirable to stop to 10 or less % of the weight of the whole polymerization nature monomer which forms a rubber layer. In addition, in using the monomer system which uses a conjugated diene system compound as a principal component, in order for itself to function as bridge formation or a graft point, it is not necessary to necessarily use together the polymerization nature polymer of many organic functions.

[0017] Aromatic series vinyl compounds, such as methacrylic ester; styrene, alpha methyl styrene, etc. which have rings, such as methacrylic ester; methacrylic-acid phenyl which has alicycle frames, such as alkyl methacrylate; cyclohexyl methacrylate, such as a methyl methacrylate, ethyl methacrylate, methacrylic-acid propyl, and methacrylic-acid butyl, methacrylic-acid isobornyl, and methacrylic-acid adamantyl, for example as a radical polymerization nature monomer which may be used in order to make a hard layer form in this invention; acrylonitrile etc. is illustrated. Even when it is independent, these radical polymerization nature monomers are used even if it combines two or more sorts. As a desirable radical polymerization nature monomer system, the combination of a methyl methacrylate, or independent or two or more sorts of radical polymerization nature monomers which make it the principal component of styrene is mentioned.

[0018] When it has at least one sort of functional groups in which a multilayer-structure polymer particle has reactivity or compatibility to a hydroxyl group in this invention, since the dispersibility of this multilayer-structure polymer in the inside of the matrix of an ethylene-vinyl alcohol system copolymer improves in the thermoplastics constituent obtained and gas barrier property and/or flexibility become

better, it is desirable. Therefore, in the polymerization reaction for manufacturing a multilayer-structure polymer particle, it is desirable to use the radical polymerization nature compound which has the functional group of the form where the functional group or it which has reactivity or compatibility to a hydroxyl group as a part of monomer was protected.

[0019] The unsaturated compound which has the radical or hydroxyl group with which using in order to make the above-mentioned functional group of a multilayer-structure polymer particle form can react with the hydroxyl group in an ethylene-vinyl alcohol system copolymer under the following mixing conditions, and it can produce a chemical bond as a compound which has desirable reactivity with a hydroxyl group or compatibility, and which can be copolymerize, and the radical which can produce intermolecular association like hydrogen bond is mention. As a functional group which has reactivity or compatibility to the above-mentioned hydroxyl group, acid radicals, such as a hydroxyl group, an epoxy group, an isocyanate radical (-NCO), and a carboxyl group, an acid-anhydride radical which is guided from a maleic anhydride, a radical which a protective group separates on the following mixing conditions, and changes to one of the aforementioned radicals are mentioned, for example.

[0020] The example Acrylic-acid (meta) 2-hydroxyethyl, acrylic-acid (meta) 3-hydroxypropyl, Crotonic-acid 2-hydroxyethyl, a 3-hydroxy-1-propene, A 4-hydroxy-1-butene, a cis--4-hydroxy-2-butene, The polymerization nature compound which has hydroxyl groups, such as a transformer-4-hydroxy-2-butene; Metaglycidyl acrylate, Glycidyl methacrylate, allyl glycidyl ether, 3, 4-epoxy butene, 4, 5-epoxy pentyl (meta) acrylate, 10, 11-epoxy undecyl methacrylate, Epoxy group content polymerization nature compounds, such as p-glycidyl styrene; they are carboxylic acids, such as an acrylic acid, a methacrylic acid, a crotonic acid, cinnamic acid, an itaconic acid, a maleic acid, a citraconic acid, an aconitine acid, a MEZAKON acid, and a methylene malonic acid, etc. In addition, the aforementioned vocabulary "di(meth)acrylate" means the generic name of "diacrylate" and "dimethacrylate", and "an acrylic acid (meta)" means the generic name of an "acrylic acid" and a "methacrylic acid."

[0021] As for the amount of the radical polymerization nature compound used which has the functional group of the form where the functional group or it which has reactivity or compatibility to a hydroxyl group was protected, it is desirable that it is 0.01 - 75 % of the weight to the whole monomer for manufacturing a multilayer-structure polymer particle, and it is more desirable that it is 0.1 - 40 % of the weight. In addition, the above-mentioned protective group is a radical which shifts on mixing conditions with EVOH which is mentioned later, and gives said functional group, and should just be a radical from which the purpose of this invention is not prevented. Methacrylic carbamic acid t-butyl etc. is mentioned as a radical polymerization nature compound which has the protected functional group.

[0022] When a multilayer-structure polymer particle is what has the functional group which has reactivity or compatibility to a hydroxyl group, as for this functional group, it is desirable to exist on the chain in the hard layer which is the outermost layer, but as long as this functional group can react substantially to the hydroxyl group in this EVOH in the form of a resin constituent with EVOH or intermolecular association can be formed, you may exist in any of each class of a multilayer-structure polymer particle.

[0023] As for the content of the rubber layer in a multilayer-structure polymer particle, it is desirable that it is 50 - 90% of the weight of within the limits. If there are too few amounts of the polymer part which forms a rubber layer, flexibility runs short, and if there are too few amounts of the polymer part which forms the outermost layer, the handling nature of a multilayer-structure polymer particle will fall.

[0024] Although especially the particle diameter of the multilayer-structure polymer particle used for this invention is not limited, it is desirable that it is within the limits of 0.03-0.5 micrometers.

[0025] Especially about the polymerization method for manufacturing the multilayer-structure polymer particle in this invention, a spherical multilayer-structure polymer particle can be easily obtained by there being no limit, for example, applying to the usual emulsion-polymerization method correspondingly. In an emulsion-polymerization method, chain transfer agents, such as an octyl mercaptan and lauryl mercaptan, can be used if needed according to a well-known means. In addition, separation acquisition of the multilayer-structure polymer particle from polymeric latex can be

performed by carrying out coagulation desiccation according to a well-known approach after an emulsion polymerization.

[0026] As for the weight ratio of EVOH / multilayer-structure polymer particle in the thermoplastics constituent of this invention, it is more desirable that it is within the limits of 5 / 95 = 75/25 when flexibility is required of altitude from the point of excelling in both flexibility and gas barrier property, although it is desirable that it is within the limits of 5 / 95 = 95/5, and when gas barrier property is required of altitude, it is more desirable that it is within the limits of 25 / 75 = 95/5.

[0027] As for a multilayer-structure polymer particle, it is desirable to distribute in a resin constituent with an ethylene-vinyl alcohol system copolymer with the mean particle diameter within the limits of 0.03-1 micrometer at the point that flexibility becomes good especially. In addition, even if a part of multilayer-structure polymer particle in a resin constituent condenses and exists mutually, it does not interfere. Moreover, a part of the multilayer-structure polymer particle [ at least ] in a resin constituent may form the chemical bond between EVOH(s).

[0028] The thermoplastics constituent of this invention can be obtained by mixing other components by the above-mentioned ethylene-vinyl alcohol system copolymer, the multilayer-structure polymer particle, and request. Especially as an approach of mixing these, the well-known approach usually used for mixing of resin can be applied, without being restricted. For example, what is necessary is just to carry out melting kneading of an ethylene-vinyl alcohol system copolymer and the multilayer-structure polymer particle at the temperature of 200-300 degrees C, using a screw die pressing appearance machine etc., after adding suitably a stabilizer, a color, a pigment, a plasticizer, lubricant, a bulking agent, other resin, etc. by request when adopting melting aligation. In addition, although the thing of the gestalt which can fully be distributed by the shape of a particle in mixing with an ethylene-vinyl alcohol system copolymer is suitable for the multilayer-structure polymer particle which can be used for manufacture of a thermoplastics constituent, it may be a pellet type object in the condition of having welded mutually in the outer layer part, for example.

[0029] What can mention an oxidation stabilizer, a thermostabilizer, UV stabilizer, etc. to the constituent of this invention as a stabilizer which can be blended, and is generally used for an addition polymer is suitable. As an oxidation stabilizer or a thermostabilizer, one sort, such as phenols with steric hindrance, hydroquinones, and phosphate, or two sorts or more can be mentioned, for example. Moreover, as UV stabilizer, various kinds of permutation resorcinols, salicylate, benzotriazol, a benzophenone, etc. can be mentioned, for example.

[0030] In the thermoplastics constituent of this invention, although a multilayer-structure polymer particle may not be fused completely, it is excellent in the melting fluidity as the whole constituent, and can be fabricated to a desired Plastic solid by the method of fabricating arbitration, such as injection molding, extrusion molding, press forming, blow molding, calender shaping, and flow casting shaping.

[0031]

[Example] Next, although the example of this invention is shown, thereby, this invention is not limited. In addition, the physical-properties value in an example was measured by approach (1) - (5) shown below.

(1) Strong ductility and stress at the time of 80% expanding : the test piece of the shape of a dumbbell with a thickness of 1mm was fabricated using the injection molding machine, and it measured using the tension tester (Shimadzu AG5000) (strain rate: 50 cm/min).

(2) The test piece was fabricated using injection molding machine in the Izod impact strength, and Izod impact value was measured based on JIS K7100.

(3) Gas barrier property : using the resin constituent, press forming was carried out to the bottom of a temperature condition higher 20 degrees C than melting temperature, and the film with a thickness of 200mm was produced. Oxygen transmission coefficient [ in / using a gas transparency measuring device (made in the Yanamoto factory "GTR-10") about this film / 2.5kg/cm<sup>2</sup> of oxygen pressure, and conditions with a temperature of 35 degrees C ] Po 2 It measured and this was made into the index of gas barrier property.

(4) Glass transition temperature : it measured on condition that the programming rate of 10 degrees C /

min using DSC (Metra Corp-company make TA-4000).

(5) Particle diameter : the particle diameter of a multilayer-structure polymer particle was measured by dynamic light scattering using laser particle-size analysis equipment (Otsuka electron "PAR-III").

[0032] (The synthetic example 1: Manufacture -1 of a multilayer-structure polymer particle) Under nitrogen-gas-atmosphere mind, the distilled water 600 weight section, the lauryl ZARUKOSHIN acid sodium 0.168 weight section as an emulsifier, and the sodium-stearate 2.1 weight section were added, it heated at 70 degrees C, and the curing units equipped with a stirring aerofoil, a cooling pipe, and a dropping funnel were dissolved in homogeneity. Subsequently, in this temperature, after adding the butyl acrylate 150 weight section and the methacrylic-acid allyl compound 0.15 weight section as a polymerization nature monomer of many organic functions and stirring for 30 minutes, the potassium-peroxodisulfate 0.15 weight section was added and the polymerization was started. It was checked that the whole of each monomer had been consumed with the gas chromatography 4 hours after.

[0033] Subsequently, after adding the potassium-peroxodisulfate 0.3 weight section to the obtained copolymer latex, the methyl-methacrylate 50 weight section was dropped over [ dropping funnel ] 2 hours. It was 70 degrees C after dropping termination, and the reaction was continued for 30 more minutes, it checked that the monomer had been consumed, and the polymerization was ended. The particle diameter of the obtained latex was 0.23 micrometers. After cooling at -20 degrees C for 24 hours and making them condense this, the aggregate was taken out and 80-degree C hot water washed 3 times. Furthermore, reduced pressure drying was carried out for two days at 50 degrees C, and the multilayer-structure polymer particle [A-1] was obtained. The obtained multilayer-structure polymer particle [A-1] was a particle of two-layer structure with a particle diameter of 0.23 micrometers which makes a inner layer the acrylic rubber ( $T_g = -54$  degree C) which uses butyl acrylate as a principal component, and uses a polymethyl methacrylate ( $T_g = 105$  degree C) as the hard outermost layer.

[0034] (The synthetic example 2: Manufacture -2 of a multilayer-structure polymer particle) The distilled water 200 section, the sodium oleate 4.0 weight section as an emulsifier, the Rongalite (formaldehyde sodium sulfoxylate) 0.267 weight section, the disodium ethylenediaminetetraacetate 0.13 weight section, and the ferrous-sulfate 7 hydrate 0.008 weight section were taught to the autoclave, and the temperature up was carried out to 50 degrees C under stirring, carrying out a nitrogen purge. The butadiene 80 weight section was added after 30 minutes, and stirring was continued, holding this temperature after 30 minutes to a pan. Subsequently, at this temperature, the cumene high DOROPA-oxide 0.1 weight section was added, and the polymerization was started. It was checked that all monomers had been consumed with the gas chromatography 4 hours after.

[0035] Next, the obtained polymer latex was moved to the bottom of nitrogen-gas-atmosphere mind at the curing units equipped with a stirring aerofoil, a cooling pipe, and a dropping funnel, and carried out the temperature up to 70 degrees C. Furthermore, after adding the potassium-peroxodisulfate 0.1 weight section, the mixture of the methyl-methacrylate 20 weight section and the styrene 5 weight section was dropped over [ dropping funnel ] 2 hours. It was 70 degrees C after dropping termination, and the reaction was continued for 30 more minutes, it checked that each monomer had been consumed, and the polymerization was ended. The particle diameter of the obtained latex was 0.15 micrometers. After cooling at -20 degrees C for 24 hours and making them condense this, the aggregate was taken out and 80-degree C hot water washed 3 times. Furthermore, reduced pressure drying was carried out for two days at 50 degrees C, and the multilayer-structure polymer particle [A-2] was obtained. The obtained multilayer-structure polymer particle [A-2] was a particle of the two-layer structure with a particle diameter of 0.15 micrometers of having the inner layer of butadiene rubber ( $T_g = -102$  degree C), and having the hard outermost layer ( $T_g = 104$  degree C) which uses a methyl methacrylate as a principal component.

[0036] (The synthetic example 3: Manufacture -3 of a multilayer-structure polymer particle) The distilled water 200 section, the rosin acid potassium 2 weight section, the Rongalite (formaldehyde sodium sulfoxylate) 0.267 weight section, the disodium ethylenediaminetetraacetate 0.1 weight section, the ferrous-sulfate 7 hydrate 0.008 weight section, the potassium-hydroxide 0.04 weight section, and the potassium carbonate 1.2 weight section were taught to the autoclave, and the temperature up was carried



out to 50 degrees C under stirring, carrying out a nitrogen purge. The isoprene 5 weight section and the butadiene 70 weight section were added after 30 minutes, and stirring was continued, holding this temperature for 30 more minutes. Subsequently, at this temperature, the cumene high DOROPA-oxide 0.1 weight section was added, and the polymerization was started. It was checked that all monomers had been consumed with the gas chromatography 4 hours after.

[0037] Next, the obtained polymer latex was moved to the bottom of nitrogen-gas-atmosphere mind at the curing units equipped with a stirring aerofoil, a cooling pipe, and a dropping funnel, and carried out the temperature up to 70 degrees C. Furthermore, after adding the potassium-peroxodisulfate 0.25 weight section, the mixture of the methyl-methacrylate 20 weight section, the styrene 5 weight section, and the tert-dodecyl mercaptan 0.2 weight section was dropped over [ dropping funnel ] 2 hours. It was 70 degrees C after dropping termination, and the reaction was continued for 30 more minutes, it checked that each monomer had been consumed, and the polymerization was ended. The particle diameter of the obtained latex was 0.15 micrometers. After cooling at -20 degrees C for 24 hours and making them condense this, the aggregate was taken out and 80-degree C hot water washed 3 times. Furthermore, reduced pressure drying was carried out for two days at 50 degrees C, and the multilayer-structure polymer particle [A-3] was obtained. The obtained multilayer-structure polymer particle [A-3] was a particle of the two-layer structure with a particle diameter of 0.13 micrometers of having the inner layer of the diene system rubber (Tg=-97 degree C) which uses a butadiene as a principal component, and having the hard outermost layer (Tg=104 degree C) which uses a methyl methacrylate as a principal component.

[0038] (The synthetic example 4: Manufacture -4 of a multilayer-structure polymer particle) Make it be the same as that of the synthetic example 2 except having added the mixture of the butadiene 40 weight section and the butyl acrylate 40 weight section, and then having added the styrene 25 weight section instead of the butadiene 80 weight section, instead of the methyl-methacrylate 20 weight section and the styrene 5 weight section. It has the inner layer of the diene system rubber (Tg=-81 degree C) which uses a butadiene as a principal component, and the particle [A-4] of two-layer structure with a particle diameter of 0.16 micrometers which uses polystyrene as the hard outermost layer (Tg=100 degree C) was obtained.

[0039] (The synthetic example 5: Manufacture -5 of a multilayer-structure polymer particle) Make it be the same as that of the synthetic example 1 except having changed the butyl acrylate 150 weight section into ethyl-acrylate 150 weight, and having changed the methyl-methacrylate 50 weight section into the mixture of the methyl-methacrylate 48 weight section and the ethyl-acrylate 2 weight section. The particle [A-5] of the two-layer structure with a particle diameter of 0.20 micrometers of having the inner layer of the acrylic rubber (Tg=-24 degree C) which uses an ethyl acrylate as a principal component, and having the hard outermost layer (Tg=105 degree C) which uses a methyl methacrylate as a principal component was obtained.

[0040] (The synthetic example 6: Manufacture -6 of a multilayer-structure polymer particle) Except for having added the mixture of the butyl acrylate 125 weight section and the styrene 25 section instead of the butyl acrylate 150 weight section, It has the inner layer of the acrylic rubber (Tg=-38 degree C) which uses butyl acrylate as a principal component like the synthetic example 1, and the particle [A-6] of two-layer structure with a particle diameter of 0.25 micrometers which uses a polymethyl methacrylate as the hard outermost layer (Tg=105 degree C) was obtained.

[0041] (The synthetic example 7: Manufacture -7 of a multilayer-structure polymer particle) Under nitrogen-gas-atmosphere mind, the distilled water 600 weight section, the lauryl ZARUKOSHIN acid sodium 0.136 weight section as an emulsifier, and the sodium-stearate 1.7 weight section were added, it heated at 70 degrees C, and the curing units equipped with a stirring aerofoil, a cooling pipe, and a dropping funnel were dissolved in homogeneity. Subsequently, in this temperature, after adding the butyl acrylate 100 weight section, the ethyl-acrylate 60 weight section, and the methacrylic-acid allyl compound 2.0 weight section as a polymerization nature monomer of many organic functions and stirring for 30 minutes, the potassium-peroxodisulfate 0.15 weight section was added and the polymerization was started. It was checked that the whole of each monomer had been consumed with

the gas chromatography 4 hours after.

[0042] Subsequently, after adding the potassium-peroxodisulfate 0.3 weight section to the obtained copolymer latex, the mixture of the methyl-methacrylate 60 weight section, the methacrylic-acid 20 weight section, and the n-octyl-mercaptan 0.1 weight section as a chain transfer agent was dropped over [ dropping funnel ] 2 hours. It was 70 degrees C after dropping termination, and the reaction was continued for 30 more minutes, it checked that each monomer had been consumed, and the polymerization was ended. The particle diameter of the obtained latex was 0.20 micrometers. After cooling at -20 degrees C for 24 hours and making them condense this, the aggregate was taken out and 80-degree C hot water washed 3 times. Furthermore, reduced pressure drying was carried out for two days at 50 degrees C, and the multilayer-structure polymer particle [A-7] was obtained. The obtained multilayer-structure polymer particle [A-7] was a particle of the two-layer structure with a particle diameter of 0.20 micrometers of having the inner layer of the acrylic rubber (Tg=-44 degree C) which uses butyl acrylate as a principal component, and having the hard outermost layer (Tg=128 degree C) which uses a methyl methacrylate as a principal component.

[0043] (The synthetic example 8: Manufacture -8 of a multilayer-structure polymer particle) Under nitrogen-gas-atmosphere mind, the distilled water 600 weight section, the lauryl ZARUKOSHIN acid sodium 0.15 weight section as an emulsifier, and the sodium-stearate 1.3 weight section were added, it heated at 70 degrees C, and the curing units equipped with a stirring aerofoil, a cooling pipe, and a dropping funnel were dissolved in homogeneity. Subsequently, in this temperature, after adding the butyl acrylate 150 weight section and the methacrylic-acid allyl compound 0.8 weight section as a polymerization nature monomer of many organic functions and stirring for 30 minutes, the potassium-peroxodisulfate 0.15 weight section was added and the polymerization was started. It was checked that the whole of each monomer had been consumed with the gas chromatography 4 hours after.

[0044] Subsequently, after adding the potassium-peroxodisulfate 0.3 weight section to the obtained copolymer latex, the mixture of the methyl-methacrylate 40 weight section and the methacrylic-acid 2-hydroxyethyl 10 weight section was dropped over [ dropping funnel ] 2 hours. It was 70 degrees C after dropping termination, and the reaction was continued for 30 more minutes, it checked that each monomer had been consumed, and the polymerization was ended. The particle diameter of the obtained latex was 0.32 micrometers. After cooling at -20 degrees C for 24 hours and making them condense this, the aggregate was taken out and 80-degree C hot water washed 3 times. Furthermore, reduced pressure drying was carried out for two days at 50 degrees C, and the multilayer-structure polymer particle [A-8] was obtained. The obtained multilayer-structure polymer particle [A-8] was a particle of the two-layer structure with a particle diameter of 0.32 micrometers of having the inner layer of the acrylic rubber (Tg=-54 degree C) which uses butyl acrylate as a principal component, and having the hard outermost layer (Tg=106 degree C) which uses a methyl methacrylate as a principal component.

[0045] (The synthetic example 9: Manufacture -9 of a multilayer-structure polymer particle) Instead of the butyl acrylate 150 weight section, add the mixture of the butyl acrylate 120 weight section and the methacrylic-acid 60 weight section, and make it be the same as that of the synthetic example 1 except having changed the methyl-methacrylate 50 weight section into 20 weight sections. The particle [A-9] of the two-layer structure with a particle diameter of 0.21 micrometers of having the inner layer of the acrylic rubber (Tg=-6 degree C) which uses butyl acrylate as a principal component, and having the hard outermost layer (Tg=105 degree C) which uses a methyl methacrylate as a principal component was obtained.

[0046] (The synthetic example 10: Manufacture -10 of a multilayer-structure polymer particle) It is made to be the same as that of the synthetic example 8 except having changed the methyl-methacrylate 40 weight section into 45 weight sections, and having changed the MEKUKURIRU acid 2-hydroxyethyl 10 weight section into the maleic-acid 5 weight section, The particle [A-10] of the two-layer structure with a particle diameter of 0.26 micrometers of having the inner layer of the acrylic rubber (Tg=-54 degree C) which uses butyl acrylate as a principal component, and having the hard outermost layer (Tg=105 degree C) which uses a methyl methacrylate as a principal component was obtained.

[0047] (The synthetic example 11: Manufacture -11 of a multilayer-structure polymer particle) It is

made to be the same as that of the synthetic example 7 except having changed the methacrylic-acid 20 weight section into the glycidyl methacrylate 10 weight section, and having changed the methyl-methacrylate 60 weight section into the styrene 70 weight section, The particle [A-11] of the two-layer structure with a particle diameter of 0.18 micrometers of having the inner layer of the acrylic rubber ( $T_g = -49$  degree C) which uses butyl acrylate as a principal component, and having the hard outermost layer ( $T_g = 93$  degree C) which uses styrene as a principal component was obtained.

[0048] The multilayer-structure polymer particle and ethylene content of above-mentioned A-1-9 32-mol %, (Examples 1-9) The ethylene-vinyl alcohol system copolymer [B-1] or ethylene content whenever [ saponification / of a vinyl acetate component / whose ] is 99.5-mol % 38-mol %, The ethylene-vinyl alcohol system copolymer [B-2] and ethylene content whenever [ saponification / of a vinyl acetate component / whose ] is 99.5-mol % 44-mol %, Whenever [ saponification / of a vinyl acetate component ] is mixed at a rate which shows a 99.4-mol ethylene [ which is % ]-vinyl alcohol system copolymer [B-3] in Table 1, and carries out melting kneading at 240 degrees C using a lab PURASUTO mill. The thermoplastics constituent was obtained. Subsequently, injection molding of this thermoplastics constituent was carried out in the 240-280-degree C temperature requirement, and many physical properties were measured using the obtained test piece. The result is shown in Table 1.

[0049] (Evaluation of example of comparison 1:EVOH) It turned out that ethylene content is 1.7 kg-cm/cm and flexibility is extremely insufficient of content as a result of whenever [ saponification / of a 38 mol % and vinyl acetate component ] presenting the above-mentioned Izod-impactive-strength trial with a 99.5-mol ethylene [ which is % ]-vinyl alcohol system copolymer [B-2]. The obtained result is shown in Table 1.

[0050]

[Table 1]

表 1

実施例	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
比較例										1
多層構造重合体 粒子 (重量比)	A-1 10	A-2 20	A-3 25	A-4 30	A-5 40	A-6 50	A-7 10	A-8 15	A-9 10	----
EVOH (重量比)	B-1 90	B-2 80	B-2 75	B-3 70	B-1 60	B-1 50	B-1 90	B-2 85	B-1 90	B-2 100
ゴム層 (%)	BA 150	Bd 80	Ip/Bd 5/70	BA/Bd 40/40	EA 150	BA/St 125/25	BA/EA 100/60	BA 150	BA/MAA 120/60	----
硬質層 (%)	MMA 50	MMA/St 20/5	MMA/St 20/5	St 25	MMA/EA 48/2	MMA 50	MMA/MAA 60/20	MMA/HEMA 40/10	MMA 20	----
粒径 ( $\mu\text{m}$ )	0.23	0.15	0.13	0.16	0.20	0.25	0.20	0.32	0.21	----
伸度 (%)	50	68	84	102	121	137	54	74	51	8
Izod衝撃強度 (kg-cm/cm)	NB	NB	NB	NB	NB	NB	NB	NB	NB	1.7
酸素透過係数 (cc,20 $\mu\text{m}$ / m <sup>2</sup> .day.atm)	1.3	1.5	2.1	3.3	3.7	4.2	0.7	0.9	0.7	3.8

[0051] Set in the column of a "rubber layer" and a "hard layer" among the above-mentioned table 1. "Butyl acrylate" and "MMA" "BA" "A methyl methacrylate", "Bd" "styrene" and "Ip" for a "butadiene" and "St" "An isoprene", It means that an "ethyl acrylate" and "MAA" expressed the "methacrylic acid", and "HEMA" expressed "methacrylic-acid 2-hydroxyethyl", respectively, for example, as for "EA", "Ip/Bd, 20/80" used the isoprene 20 weight section and the butadiene 80 weight section. Moreover, "NB" in the column of "Izod impact strength" means "it does not fracture."

[0052] It turns out that flexibility is sharply improved so that ductility and Izod impactive strength may show the thermoplastics constituent of the examples 1-9 which consist of EVOH and a multilayer-structure polymer particle, without reducing gas barrier property on parenchyma as compared with an EVOH independent so that clearly from Table 1. Moreover, when it has the functional group in which a multilayer-structure polymer particle has reactivity or compatibility to a hydroxyl group (examples 7-9),

it turns out that especially gas barrier property is excellent.

[0053] (Examples 10-16) The thermoplastics constituent was obtained by using what was shown in Table 2 as a multilayer-structure polymer particle and EVOH at a rate shown in this table, and carrying out melting kneading of both at 240 degrees C. Subsequently, from this thermoplastics constituent, various test pieces were fabricated and physical-properties measurement was carried out. A result is shown in Table 2.

[0054] (The example 2 of a comparison: Evaluation of a multilayer-structure polymer particle) Many physical properties were measured about the test piece obtained from the multilayer-structure polymer particle of A-1. The obtained result is shown in Table 2.

[0055]

[Table 2]

表 2

実施例	1 0	1 1	1 2	1 3	1 4	1 5	1 6	
比較例								2
多層構造重合体 粒子 (重量比)	A-2 6 0	A-3 7 5	A-4 7 0	A-5 8 0	A-10 8 0	A-6 9 0	A-11 9 0	A-1 1 0 0
EVOH (重量比)	B-1 4 0	B-1 2 5	B-3 3 0	B-1 2 0	B-1 2 0	B-1 1 0	B-1 1 0	-----
ゴム層 (%)	Bd 8 0	Ip/Bd 2 0/8 0	BA/Bd 4 0/4 0	EA 1 5 0	BA 1 5 0	BA/St 125/25	BA/EA 100/60	BA 1 5 0
硬質層 (%)	MMA/St 2 0/5	MMA/St 2 0/5	St 7 0	MMA/EA 4 8/2	MMA/TH/酸 45/5	MMA 5 0	St/GMA 70/10	MMA 5 0
粒径 (μm)	0.15	0.13	0.16	0.20	0.26	0.25	0.18	0.23
伸度 (%)	168	191	213	224	245	172	270	290
80%伸長時の 応力 (kgf/cm <sup>2</sup> )	90	70	60	60	50	60	50	30
酸素透過係数 (cc.20μm/ m <sup>2</sup> .day.atm)	12.3	15.2	18.5	23.1	20.0	24.8	15.8	>10 <sup>4</sup>

[0056] The inside of the above-mentioned table 2, "BA", "MMA", "Bd", "St", "Ip", and "EA", "Ip/Bd" etc. has semantics as Table 1 was explained. Moreover, "GMA" expresses "glycidyl methacrylate."

[0057] A thermoplastics constituent has middle gas barrier property, and especially flexibility is excellent in the system (examples 10-16) by which a multilayer-structure polymer particle exists in an excess from EVOH so that ductility and the stress at the time of 80% elongation may show, so that clearly from Table 2. Moreover, when it has the functional group in which a multilayer-structure polymer particle has reactivity or compatibility to a hydroxyl group (examples 14 and 16), it turns out that it excels especially in flexibility. <BR> [0058] (The example 3 of a comparison: Evaluation of the constituent of a multilayer-structure polymer particle and high density polyethylene) The thermoplastics constituent was obtained by mixing at a rate which shows high density polyethylene and a multilayer-structure polymer particle [A-1] in Table 3 instead of an ethylene vinyl alcohol system copolymer, and carrying out melting kneading at 240 degrees C using a lab PURASUTO mill. Subsequently, the oxygen transmission coefficient and dispersibility of this thermoplastics constituent were measured. A result is shown in Table 3.

[0059] (The example 4 of a comparison: Evaluation of an olefin constituent) The thermoplastics constituent was obtained by mixing at a rate which shows polypropylene and an ethylene vinyl alcohol system copolymer [B-1] in Table 3 instead of a multilayer-structure polymer particle, and carrying out melting kneading at 240 degrees C using a lab PURASUTO mill. Subsequently, the oxygen transmission coefficient and dispersibility of this thermoplastics constituent were measured. A result is

shown in Table 3.

[0060]

[Table 3]

表 3

比較例	3	4
多層構造重合体粒子 (またはその代替) (重量比)	A-1 50	ホリフビ 70
EVOH (またはその代替) (重量比)	高密度ホリフビ 50	B-1 30
酸素透過係数 (cc.20 $\mu$ m/m <sup>2</sup> .day.atm)	$5 \times 10^3$	$3 \times 10^3$
分散性	○	×

[0061] By the system which contains high density polyethylene instead of an ethylene vinyl alcohol system copolymer, a thermoplastics constituent has a high oxygen transmission coefficient so that clearly from Table 3. Moreover, by the system which contains polypropylene instead of a multilayer-structure polymer particle, a thermoplastics constituent is understood that an oxygen transmission coefficient is high, dispersibility is still worse than observation by the transmission electron microscope, and compatibility is also poor.

[0062] It turns out that both the thermoplastics constituents of the examples 1-16 according to this invention are excellent in flexibility and gas barrier property so that clearly from an above-mentioned example and the above-mentioned example of a comparison. Moreover, especially when this thermoplastics constituent has many EVOH contents, it excels in gas barrier property, and especially when there are many multilayer-structure polymer particle contents, it excels in flexibility.

[0063] On the other hand, it turns out that the flexibility of the point which does not contain a multilayer-structure polymer particle is inadequate so that clearly [ this invention / the ethylene vinyl alcohol system copolymer independent of the different example 1 of a comparison ] from ductility being 8%. Moreover, in the example 3 of a comparison which is different from this invention at the point which mixes high density polyethylene at the point which does not contain an ethylene vinyl alcohol system copolymer instead of the multilayer-structure polymer particle independent aggregate of the example 2 of a comparison which is different from this invention, and an ethylene vinyl alcohol system copolymer, it understands [ that gas barrier property is inadequate or ] so that clearly from an oxygen transmission coefficient being remarkably high. Furthermore, in the example 4 of a comparison which is different from this invention at the point which mixes polypropylene instead of a multilayer-structure polymer particle, while gas barrier property is inadequate, it turns out that compatibility is poor.

[0064]

[Effect of the Invention] According to this invention, the new thermoplastics constituent which is excellent in gas barrier property and flexibility is offered. Therefore, the thermoplastics constituent of this invention is useful also as the tube, the tank, or the bottle for agricultural chemicals for the fuels (gasoline etc.) with which shock resistance is demanded while it is useful as wrapping, such as food, physic, a medical equipment, and garments.

[Translation done.]